

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08213050 A**

(43) Date of publication of application: **20.08.96**

(51) Int. Cl.  
**H01M 10/40**  
**H01M 4/02**  
**H01M 4/64**  
**H01M 4/66**

(21) Application number: **07021805**

(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**

(22) Date of filing: **09.02.95**

(72) Inventor: **ENDO MASANORI**

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which has high voltage and high capacity and is excellent in a charging-discharging cycle characteristic.

**CONSTITUTION:** A nonaqueous electrolyte secondary battery is composed of a positive electrode using lithium-containing oxide as active material, nonaqueous electrolyte and a negative electrode using carbon material as active material, and the negative electrode is

composed of electrode base material composed of an electrolytic metallic foil and an active material layer formed on its surface, and is formed of copper or nickel on which surface roughness of the electrode base material is not less than 3 $\mu$ m expressed in a maximum height (Rmax).

**COPYRIGHT:** (C)1996,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-213050

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	D			
4/64	B			
4/66	A			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-21805

(22) 出願日 平成7年(1995)2月9日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 遠藤 正則

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(54) 【発明の名称】 非水電解液2次電池

(57) 【要約】

【目的】 高電圧・高容量を有し、充放電サイクル特性に優れた、非水電解液2次電池を提供する。

【構成】 リチウム含有酸化物を活物質とする正極と、非水電解液と、炭素材料を活物質とする負極とからなり、該負極は電解金属箔からなる電極基材とその表面に形成された活物質の層とからなる。そして、電極基材の表面粗さは、最大高さ (Rmax) で表して3  $\mu$ m以上の銅又はニッケルであることを特徴とする。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有酸化物を活物質とする正極と、非水電解液と、炭素材料を活物質とする負極とからなり、該負極は電解金属箔からなる電極基材とその表面に形成された活物質の層とからなることを特徴とする非水電解液2次電池。

【請求項2】 電極基材の表面粗さは、最大高さ ( $R_{max}$ ) で表して  $3\mu m$  以上であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液2次電池。

【請求項3】 電極基材の材質は、銅又はニッケルであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の非水電解液2次電池。

【請求項4】 電極基材の表面は有機化合物で被覆されていることを特徴とする請求項1～3のうちいずれかに記載の非水電解液2次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、小型電子機器の駆動用電源として有用な非水電解液2次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これら電子機器の駆動用電源として、リチウム2次電池のような小型・軽量かつ高エネルギー密度を有する2次電池の開発が急がれている。

【0003】 従来、リチウム二次電池は、二酸化マンガ、五酸化バナジウム、二硫化チタンなどを活物質とする正極と、非水電解液と、リチウム負極とで構成されていた。しかしながら、一般に負極にリチウム金属を用いた二次電池においては、充電時に生成するデンドライト状リチウムによる内部短絡や、活物質と電解液の副反応による特性劣化といった問題点を有していた。又、高率充放電特性や過放電特性においても満足できるものではなかった。さらにリチウム金属の安全性がきびしく指摘されており、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた電池系の安全性を確保することが非常に困難であった。

【0004】 一方、層状化合物のインターカレーション反応を利用した新しいタイプの電極活物質が注目を集めており、黒鉛層間化合物が2次電池の電極材料として検討されてきた。そして、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $I^-$  イオンなどのアニオンを取り込んだ黒鉛層間化合物が正極として用いられてきた。

【0005】 又、 $Li^+$ 、 $Na^+$  などのカチオンを取り込んだ黒鉛層間化合物は負極として有望な材料である。即ち、化学的に黒鉛層間にインターカレートされるリチウムの量は、炭素6原子に対してリチウム1原子が挿入された第1ステージの黒鉛層間化合物  $C_6Li$  が上限であると報告されており、その場合、活物質は  $372mAh/g$  の容量を持つことになる。又、充放電反応はリチ

ウムとはほぼ同電位で進行するため、高容量・高電圧の負極材料として期待できる。

【0006】 そして、炭素材料を負極に用いるにともなう、正極活物質としては、 $Li$  を含む化合物の  $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、さらにこれらの  $Co$  及び  $Mn$  一部を他の元素で置換した、より高電圧を有する複合酸化物を用いることが提案されている。

【0007】 この場合、陽極及び負極は、例えばフッ素樹脂、エチレンプロピレン共重合体又はブチラール樹脂などをバインダとして含む有機溶剤溶液にこれら活物質を分散させた後、平滑な金属箔からなる電極基材に塗工し乾燥させて作製される。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、炭素を負極活物質として用いた従来のリチウム2次電池の場合、電池の充放電にともなう炭素の  $c$  軸方向の膨脹及び収縮が大きいため、炭素活物質を含む成形体が膨潤し、電極基材から容易に脱落して元の形状を維持できなくなる。このために、電池の充放電を繰り返すにしたがって容量などの特性が劣化するという問題点を有していた。

【0009】 そこで、本発明の目的は、上記問題点を解決し、高電圧・高容量を有し、充放電サイクル特性に優れた、非水電解液2次電池を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の非水電解液2次電池は、リチウム含有酸化物を活物質とする正極と、非水電解液と、炭素材料を活物質とする負極とからなり、該負極は電解金属箔からなる電極基材とその表面に形成された活物質の層とからなることを特徴とする。

【0011】 そして、電極基材の表面粗さは、最大高さ ( $R_{max}$ ) で表して  $3\mu m$  以上であることを特徴とする。

【0012】 又、電極基材の材質は、銅又はニッケルであることを特徴とする。

【0013】 さらに、電極基材の表面は有機化合物で被覆されていることを特徴とする。

【0014】 なお、電解金属箔は、金属ロールなどの表面に金属溶液の電気分解により金属層を析出させて得られるものであり、その金属層即ち箔の表面は圧延金属箔に比べて粗いものが得られる。そして、最大高さ ( $R_{max}$ ) とは、JIS B 0601「表面粗さの定義と表示」に定義されているものである。

【0015】 ところで、本発明における負極の電極基材の表面を被覆する有機化合物としては、ドデシルアミンやシクロヘキシルアミンのようなアミン類、デカメチレンイミンのようなイミン類、セチルメルカプタンのようなメルカプタン類、メルカプトベンゾチアゾールのようなチアゾール類などを用いることができる。

【0016】 又、負極の活物質としての炭素材料として

は、天然黒鉛、コークス、メソカーボンマイクロビーズ、合成樹脂炭などを用いることができる。

【0017】又、正極活物質としては、リチウムイオンを含む化合物である $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などや、これら化合物のCo及びMnの一部を他の元素、例えばCo、Mn、Fe、Niなどで置換した複合酸化物を用いることができる。これら複合酸化物は、例えばリチウムやコバルトの炭酸塩あるいは酸化物を原料として、目的組成に応じてこれらを混合して650～1200℃で焼成することによって得ることができる。

【0018】又、電解液やセパレータなどは、特に限定されるものでなく、従来より公知のものを適宜用いることができる。

【0019】

【作用】本発明の非水電解液2次電池は、負極用電極基材の表面が平滑でなく、適度の表面粗さを有し、そのアンカー効果によって、活物質層との接着強度を高め、活物質が充放電によって膨張、収縮しても、活物質層が電極基材から脱落することはない。又、有機化合物で表面処理することにより、活物質層のバインダ成分との接着力が高まり、活物質の脱落をさらに防ぐことができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明の非水電解液2次電池について、その実施例を説明する。

【0021】（実施例1）図1は、本発明の一実施例により得られる円柱型電池の部分断面図である。同図において、1はステンレス鋼板を加工した耐非水電解液性の電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。又、4は極板群であり、正極4a及び負極4bがセパレータ4cを介して複数回渦巻状に巻回されて、ケース1内に収納されている。そして、上記正極4aからは正極リード5が引き出され封口板2に接続され、負極4bからは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。又、7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0022】次に、本発明の非水電解液2次電池の製造方法を説明する。まず、正極を作製した。即ち、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{CoCO}_3$ とを混合し、950℃で10時間焼成して合成した $\text{LiCoO}_2$ の粉末100重量部に、アセチレンブラック7重量部、フッ素樹脂系バインダ8重量部を混合し、N-メチルピロリドンに懸濁させてペースト状にした。そして、このペーストを厚さ0.03mmの圧延A1箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して、厚さ0.18mm、幅40mm、長さ260mmの正極4aとした。

【0023】次に、負極を作製した。即ち、マダガスカル産の鱗片状黒鉛100重量部に、フッ素樹脂系バインダ8重量部を混合し、N-メチルピロリドンに懸濁させてペースト状にした。その後、ドデシルアミンで表面を

薄く覆った厚さ0.02mmの電解Cu箔（表面粗さ： $R_{\text{max}}=3\mu\text{m}$ ）からなる電極基材の両面に、このペーストを塗着し、乾燥後圧延して、厚さ0.18mm、幅40mm、長さ280mmの負極4bとした。

【0024】その後、正極4aに正極リード5を負極4bに負極リード6を、それぞれ取り付け、厚さ0.025mm、幅46mm、長さ700mmのポリプロピレン製のセパレータ4cを介して渦巻き状に巻回し、直径13.8mm、高さ50mmの電池ケース1内に収納した。ケース内に注入する電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等容積混合溶媒に、6フッ化燐酸リチウムを1モル/リットルの割合で溶解したものを用いた。そして、この電池に充放電操作を行い、発生したガスを真空中で充分脱気した後封口し、非水電解液2次電池とした。

【0025】その後、この非水電解液2次電池について、充放電電流500mA、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を行った。

【0026】（実施例2）負極が次のように異なる他は実施例1と同様にして、非水電解液2次電池を作製し、定電流充放電試験を行なった。

【0027】即ち、朝鮮産の鱗片状黒鉛100重量部に、フッ素樹脂系バインダ8重量部を混合し、N-メチルピロリドンに懸濁させてペースト状にした。その後、ドデシルアミンで表面を薄く覆った厚さ0.02mmの電解Cu箔（表面粗さ： $R_{\text{max}}=3\mu\text{m}$ ）からなる電極基材の両面に、このペーストを塗着し、乾燥後圧延して、厚さ0.18mm、幅40mm、長さ280mmの負極4bとした。

【0028】（実施例3）負極が次のように異なる他は実施例1と同様にして、非水電解液2次電池を作製し、定電流充放電試験を行なった。

【0029】即ち、マダガスカル産の鱗片状黒鉛100重量部に、フッ素樹脂系バインダ8重量部を混合し、N-メチルピロリドンに懸濁させてペースト状にした。その後、厚さ0.02mmの電解Cu箔（表面粗さ： $R_{\text{max}}=5\mu\text{m}$ ）からなる電極基材の両面に、このペーストを塗着し、乾燥後圧延して、厚さ0.18mm、幅40mm、長さ280mmの負極4bとした。

【0030】（実施例4）負極が次のように異なる他は実施例1と同様にして、非水電解液2次電池を作製し、定電流充放電試験を行なった。

【0031】即ち、朝鮮産の鱗片状黒鉛100重量部に、フッ素樹脂系バインダ8重量部を混合し、N-メチルピロリドンに懸濁させてペースト状にした。その後、デカメチレンイミンで表面を薄く覆った厚さ0.02mmの電解Ni箔（表面粗さ： $R_{\text{max}}=3\mu\text{m}$ ）からなる電極基材の両面に、このペーストを塗着し、乾燥後圧延して、厚さ0.18mm、幅40mm、長さ280mm

mの負極4bとした。

【0032】（比較例1）負極が次のように異なる他は実施例1と同様にして、非水電解液2次電池を作製し、定電流充放電試験を行なった。

【0033】即ち、マダガスカル産の鱗片状黒鉛100重量部に、フッ素樹脂系バインダ8重量部を混合し、N-メチルピロリドンに懸濁させてペースト状にした。その後、ドデシルアミンで表面を薄く覆った厚さ0.02mmの圧延Cu箔（表面粗さ：Rmax=0.1μm以下）からなる電極基材の両面に、このペーストを塗着し、乾燥後圧延して、厚さ0.18mm、幅40mm、長さ280mmの負極4bとした。

【0034】（比較例2）負極が次のように異なる他は実施例1と同様にして、非水電解液2次電池を作製し、定電流充放電試験を行なった。

【0035】即ち、マダガスカル産の鱗片状黒鉛100重量部に、フッ素樹脂系バインダ8重量部を混合し、N-メチルピロリドンに懸濁させてペースト状にした。その後、厚さ0.02mmの圧延Cu箔（表面粗さ：Rmax=0.1μm以下）からなる電極基材の両面に、このペーストを塗着し、乾燥後圧延して、厚さ0.18mm、幅40mm、長さ280mmの負極4bとした。

【0036】以上、実施例1～4及び比較例1、2の初期容量及び定電流充放電試験100サイクル目の容量を表1に示す。又、上記6種類の別の電池について、同一条件で充放電試験を行ない、10サイクル目の充電時に試験を中止し、電池を分解して負極を観察した。その結果も表1に合わせて示す。

【0037】

【表1】

	容量 (mAh)		分解電池の 負極の状態
	初期	100サイクル	
実施例1	460	440	○
実施例2	450	430	○
実施例3	440	390	○
実施例4	450	440	○
比較例1	440	200	×
比較例2	430	100	×

【0038】なお、表1における分解電池の負極の状態の欄の記号は、それぞれ次のような状態を示す。○印は負極の活物質層の膨潤、脱落といった目立った変化は認められなかったものである。×印は負極の活物質層の膨潤、脱落が目立ち、電極として元の状態を保っていないものである。

【0039】表1に示す通り、電解金属箔を負極の電極基材とした本発明の実施例1～4は、初期容量が440mAh以上と大きく、充放電試験100サイクル後における容量も390mAh以上とほとんど低下していない。ただし、実施例3は実施例1、2、4に比べると、若干容量の低下がみられる。これは、電極基材の表面を有機物で被覆していないため、接着力がやや低くなったためと推測される。

【0040】これに対して、本発明の範囲外の比較例1、2は、初期容量は430mAh以上と問題ないが、充放電試験100サイクル後の容量が大幅に低下し、特性劣化を示している。

【0041】また、電解金属箔の表面粗さは、最大高さ(Rmax)で表して3μm以上で良好な結果が得られている。一般に、金属箔の表面が粗くなるほど高い接着力が得られるが、一方で金属箔の機械的強度が低下する。このため、粗さの上限は、金属箔の厚さとの関係で

取扱いに支障を来たさない範囲で適宜決定されるべきものである。

【0042】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の非水電解液2次電池は、負極用電極基材の表面が適度の粗さを有するために、活物質層との接着強度が高くなり、活物質層が電極基材から脱落することを防止できる。

【0043】そして、電極基材表面を薄く有機化合物で覆っておくことにより、電極基材と活物質層との接着性をさらに高めることができる。

【0044】したがって、このような、電解金属箔を負極用電極基材に使用することによって、高電圧・高容量を有し、かつ充放電サイクル特性に優れた非水電解液2次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例により得られる円柱型電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 4a 正極
- 4b 負極
- 4c セパレータ

【図1】

